

**WEST**

Generate Collection

Print

L1: Entry 3 of 15

File: JPAB

Nov 28, 1989

PUB-NO: JP401294867A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01294867 A

TITLE: FORMATION OF COATING FILM OF CARBON OR CONSISTING ESSENTIALLY OF CARBON

PUBN-DATE: November 28, 1989

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

ITO, KENJI

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD

APPL-NO: JP63050397

APPL-DATE: March 2, 1988

INT-CL (IPC): C23C 16/26; C01B 31/04; C23C 16/30; C30B 29/04

## ABSTRACT:

PURPOSE: To increase the mechanical strength of the surface of a substrate by decreasing the reaction pressure to progressively increase the hardness of a coating film from a film forming surface toward the carbon coating film surface at the time of forming the carbon coating film on a substrate with plasma.

CONSTITUTION: A carrier gas (H<sub>2</sub>), gaseous reactants (methane, etc.), trivalent impurities (diborane diluted with hydrogen), and a pentavalent impurity (ammonia) are introduced into a reaction system 8 from a doping system 1 through respective flowmeters 7 and a nozzle 9. At this time, microwave energy 10 is added to activate the materials. A first electrode 11 and a second electrode 12 are provided in the reaction system 8, electric energy is added by a high-frequency power source 13, a matching transformer 14, and a DC bias power source 15 to produce plasma, and the substrate is placed on the first electrode 11. The reaction pressure is reduced under such a constitution, the high-frequency energy is increased, the amts. of the gases to be added are changed, or these processes are simultaneously carried out to progressively increase the hardness of the coating film consisting essentially of carbon from the film forming surface toward the carbon coating film surface.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&amp;Japio

**WEST**

Generate Collection

Print

L1: Entry 12 of 15

File: DWPI

Sep 3, 2002

DERWENT-ACC-NO: 1989-250599

DERWENT-WEEK: 200264

COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Deposition of CVD thin carbon films - including varying conditions to progressively increase the hardness of the deposited material

INVENTOR: ITOH, K

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

SEMICONDUCTOR ENERGY LAB

SEME

PRIORITY-DATA: 1988JP-0050397 (March 2, 1988), 1988JP-0043414 (February 26, 1988), 1994JP-0197516 (March 2, 1988), 1997JP-0227570 (March 2, 1988), 1998JP-0372509 (March 2, 1988), 1998JP-0372446 (March 2, 1988), 2000JP-0060096 (March 2, 1988), 2000JP-0058565 (March 2, 1988), 2000JP-0058570 (March 2, 1988), 2000JP-0129916 (March 2, 1988), 2000JP-0243728 (March 2, 1988), 2000JP-0243719 (March 2, 1988), 2000JP-0243725 (March 2, 1988), 2000JP-0243740 (March 2, 1988), 2000JP-0243738 (March 2, 1988), 2000JP-0243717 (March 2, 1988)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 3321139 B2	September 3, 2002		007	C23C016/27
EP 330524 A	August 30, 1989	E	012	
JP 01294867 A	November 28, 1989		000	
CN 1035855 A	September 27, 1989		000	
US 4996079 A	February 26, 1991		010	
US 5368937 A	November 29, 1994		010	B32B009/04
JP 07102377 A	April 18, 1995		007	C23C016/26
JP 2610469 B2	May 14, 1997		009	C23C016/26
JP 10183350 A	July 14, 1998		007	C23C016/26
JP 11269648 A	October 5, 1999		006	C23C016/26
JP 11302847 A	November 2, 1999		006	C23C016/26
JP 2990220 B2	December 13, 1999		006	C23C016/26
JP 2000282239 A	October 10, 2000		006	C23C016/27
JP 2000290775 A	October 17, 2000		007	C23C016/27
JP 2000290776 A	October 17, 2000		007	C23C016/27
JP 2000336480 A	December 5, 2000		007	C23C016/26
JP 2001073141 A	March 21, 2001		007	C23C016/26
JP 2001081565 A	March 27, 2001		007	C23C016/27
JP 2001081566 A	March 27, 2001		008	C23C016/27
JP 2001081567 A	March 27, 2001		007	C23C016/27
JP 2001089857 A	April 3, 2001		007	C23C016/27
JP 2001097706 A	April 10, 2001		007	C01B031/02
JP 3192109 B2	July 23, 2001		007	C23C016/26
JP 3236569 B2	December 10, 2001		008	C23C016/27
JP 3236594 B2	December 10, 2001		007	C23C016/27
JP 3236595 B2	December 10, 2001		007	C23C016/27
JP 3236598 B2	December 10, 2001		006	C23C016/27
JP 3236599 B2	December 10, 2001		007	C23C016/27
JP 3236600 B2	December 10, 2001		007	C23C016/27
JP 3236601 B2	December 10, 2001		007	C23C016/27
JP 3236602 B2	December 10, 2001		006	C23C016/27
JP 3236848 B2	December 10, 2001		006	C23C016/27
JP 3236855 B2	December 10, 2001		007	C23C016/27
JP 3256189 B2	February 12, 2002		007	C23C016/26

DESIGNATED-STATES: DE FR GB

CITED-DOCUMENTS: No-SR. Pub

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 3321139B2	March 2, 1988	1998JP-0372509	Div ex
JP 3321139B2	March 2, 1988	2000JP-0058565	
JP 3321139B2		JP2000290775	Previous Publ.
EP 330524A	February 27, 1989	1989EP-0301934	
JP 01294867A	March 2, 1988	1988JP-0050397	
US 4996079A	February 17, 1989	1989US-0311845	
US 5368937A	February 17, 1989	1989US-0311845	Cont of
US 5368937A	December 12, 1990	1990US-0626435	
US 5368937A		US 4996079	Cont of
JP 07102377A	March 2, 1988	1988JP-0050397	Div ex

JP 07102377A	March 2, 1988	1994JP-0197516	
JP 2610469B2	March 2, 1988	1988JP-0050397	
JP 2610469B2		JP 1294867	Previous Publ.
JP 10183350A	March 2, 1988	1994JP-0197516	Div ex
JP 10183350A	March 2, 1988	1997JP-0227570	
JP 11269648A	March 2, 1988	1997JP-0227570	Div ex
JP 11269648A	March 2, 1988	1998JP-0372509	
JP 11302847A	March 2, 1988	1997JP-0227570	Div ex
JP 11302847A	March 2, 1988	1998JP-0372446	
JP 2990220B2	March 2, 1988	1988JP-0050397	Div ex
JP 2990220B2	March 2, 1988	1994JP-0197516	
JP 2990220B2		JP 7102377	Previous Publ.
JP2000282239A	March 2, 1988	1998JP-0372446	Div ex
JP2000282239A	March 2, 1988	2000JP-0060096	
JP2000290775A	March 2, 1988	1998JP-0372509	Div ex
JP2000290775A	March 2, 1988	2000JP-0058565	
JP2000290776A	March 2, 1988	1998JP-0372509	Div ex
JP2000290776A	March 2, 1988	2000JP-0058570	
JP2000336480A	March 2, 1988	1997JP-0227570	Div ex
JP2000336480A	March 2, 1988	2000JP-0129916	
JP2001073141A	March 2, 1988	1998JP-0372509	Div ex
JP2001073141A	March 2, 1988	2000JP-0243728	
JP2001081565A	March 2, 1988	1998JP-0372509	Div ex
JP2001081565A	March 2, 1988	2000JP-0243719	
JP2001081566A	March 2, 1988	1998JP-0372509	Div ex
JP2001081566A	March 2, 1988	2000JP-0243725	
JP2001081567A	March 2, 1988	1998JP-0372509	Div ex
JP2001081567A	March 2, 1988	2000JP-0243740	
JP2001089857A	March 2, 1988	1998JP-0372509	Div ex
JP2001089857A	March 2, 1988	2000JP-0243738	
JP2001097706A	March 2, 1988	1998JP-0372509	Div ex
JP2001097706A	March 2, 1988	2000JP-0243717	
JP 3192109B2	March 2, 1988	1994JP-0197516	Div ex
JP 3192109B2	March 2, 1988	1997JP-0227570	
JP 3192109B2		JP 10183350	Previous Publ.
JP 3236569B2	March 2, 1988	1997JP-0227570	Div ex
JP 3236569B2	March 2, 1988	1998JP-0372446	
JP 3236569B2		JP 11302847	Previous Publ.
JP 3236594B2	March 2, 1988	1998JP-0372509	Div ex
JP 3236594B2	March 2, 1988	2000JP-0058570	
JP 3236594B2		JP2000290776	Previous Publ.
JP 3236595B2	March 2, 1988	1998JP-0372446	Div ex
JP 3236595B2	March 2, 1988	2000JP-0060096	
JP 3236595B2		JP2000282239	Previous Publ.
JP 3236598B2	March 2, 1988	1998JP-0372509	Div ex
JP 3236598B2	March 2, 1988	2000JP-0243719	
JP 3236598B2		JP2001081565	Previous Publ.
JP 3236599B2	March 2, 1988	1998JP-0372509	Div ex
JP 3236599B2	March 2, 1988	2000JP-0243725	
JP 3236599B2		JP2001081566	Previous Publ.
JP 3236600B2	March 2, 1988	1998JP-0372509	Div ex

JP 3236600B2	March 2, 1988	2000JP-0243728	
JP 3236600B2		JP2001073141	Previous Publ.
JP 3236601B2	March 2, 1988	1998JP-0372509	Div ex
JP 3236601B2	March 2, 1988	2000JP-0243738	
JP 3236601B2		JP2001089857	Previous Publ.
JP 3236602B2	March 2, 1988	1998JP-0372509	Div ex
JP 3236602B2	March 2, 1988	2000JP-0243740	
JP 3236602B2		JP2001081567	Previous Publ.
JP 3236848B2	March 2, 1988	1997JP-0227570	Div ex
JP 3236848B2	March 2, 1988	2000JP-0129916	
JP 3236848B2		JP2000336480	Previous Publ.
JP 3236855B2	March 2, 1988	1998JP-0372509	Div ex
JP 3236855B2	March 2, 1988	2000JP-0243717	
JP 3236855B2		JP2001097706	Previous Publ.
JP 3256189B2	March 2, 1988	1997JP-0227570	Div ex
JP 3256189B2	March 2, 1988	1998JP-0372509	
JP 3256189B2		JP 11269648	Previous Publ.

2000336480 A , JP 2001073141 A INT-CL (IPC): B05D 5/12; B32B 9/00; B32B 9/04; B32B 27/36; C01B 31/02; C01B 31/04; C01B 31/06; C23C 14/06; C23C 14/34; C23C 16/26; C23C 16/27; C23C 16/30; C23C 16/50; C23C 16/505; C23C 16/509; C23C 16/52; C23C 30/00; C30B 29/04; G11B 5/187; G11B 5/60; G11B 5/72; G11B 5/84

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 330524A  
BASIC-ABSTRACT:

C Thin film is deposited on a substrate in a reaction chamber using a C-contg. gas and an energy input to dissociate the gas, the deposition conditions being modified so that the hardness of the initial C deposit is lower than the final deposit. Pref. the energy input is via electrodes, the potential between them being increased during deposition, either continuously or stepwise, one of the electrodes being the substrate (holder).

USE /ADVANTAGE - In prodn. of abrasion resistant or thermally conductive etc., coatings on a wide range of substrates. Film is deposited without damage to the substrate and combines high substrate adhesion with high outer hardness.  
ABSTRACTED-PUB-NO:

US 4996079A  
EQUIVALENT-ABSTRACTS:

Method comprises (a) introducing a reaction gas comprising C into a reaction chamber contg. an object, (b) inputting RF power to a pair of electrodes to decompose the reaction gas, where the object is placed on one of the electrodes, (c) inputting a DC bias voltage to at least one of the pair of electrodes, and (d) depositing the amorphous C coating on the object. The DC bias voltage is continuously changed so that the hardeners of the amorphous coating changes w.r.t. the coating thickness. The potential to the electrodes is increased from the initial stage of deposition to the final stage. The average potential of the object is lower than that of the other electrode.

USE/ADVANTAGE - Used for making surfaces abrasion-proof, smooth or highly thermoconductive. No damage is caused to the substrate. The coatings have a high deg. of hardness at the external surface and high adhesion to the underlying substrate. (10pp)

TITLE-TERMS: DEPOSIT CVD THIN CARBON FILM VARY CONDITION PROGRESS INCREASE HARD DEPOSIT MATERIAL

## ADDL-INDEXING-TERMS:

INTEGRATE CIRCUIT THERMAL PRINT HEAD CHEMICAL VAPOUR DEPOSIT

DERWENT-CLASS: L03 M13 P73 T04 U11

CPI-CODES: L02-H04; L03-A02B; M13-E02;

EPI-CODES: T04-G03; U11-C01B; U11-C01J4;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1669P

## SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1989-111642

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1989-191002

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-294867

⑤Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成1年(1989)11月28日  
 C 23 C 16/26 8722-4K  
 C 01 B 31/04 1 0 2 8218-4G  
 C 23 C 16/30 8722-4K  
 // C 30 B 29/04 8518-4G 審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭発明の名称 炭素または炭素を主成分とする被膜を形成する方法

⑮特 願 昭63-50397

⑯出 願 昭63(1988)3月2日

優先権主張 ⑰昭63(1988)2月26日⑱日本(JP)⑲特願 昭63-43414

⑳発 明 者 伊 藤 健 二 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

㉑出 願 人 株式会社半導体エネルギー研究所 神奈川県厚木市長谷398番地

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

炭素または炭素を主成分とする被膜を形成する方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 第1の電極と被形成面を有する基板に接して設けられた第2の電極との間に直流または高周波エネルギーを加えて、発生させたプラズマにより炭化水素化合物気体とまたはこれに加えて添加物気体とを分解反応せしめて上記被形成面上に炭素膜を形成する方法において、炭素膜形成の際、反応圧力を減少させるあるいは高周波エネルギーを増加させるまたは添加物気体の添加量を変化させる若しくはそれらの条件を複数併用することにより形成される炭素または炭素を主成分とする被膜の硬度を被形成面側より炭素膜表面に向かって増加させることを特徴とする炭素または炭素を主成分とする被膜を形成する方法。

2. 特許請求の範囲第1項において炭素膜形成

の前に、プラズマにより活性化された不活性気体または水素により被形成面の酸化物、炭化物、窒化物等の汚染物または異物を除去した後炭素または炭素を主成分とする被膜を形成することを特徴とする炭素または炭素を主成分とする被膜を形成する方法。

## 3. 発明の詳細な説明

### 「発明の利用分野」

本発明は光学的エネルギーバンド巾が1.0eV 以上特に1.5 ～5.5eV を有する炭素または炭素を主成分とする被膜を被形成面上にコーティングすることにより、これら固体の表面の補強材、または機械ストレスにたいする保護材を得ようとする複合体に関するものである。

### 〔従来の技術〕

炭素膜のコーティングに関しては、本発明人の出願になる特許願「炭素被膜を有する複合体及びその作製方法」(特願昭56-146930 号昭和56年9月17日出願)が知られている。

また炭素膜は耐摩耗材であると同時に高平滑性、

高熱伝導性等多くの特性を有しており、電気部品その他に応用が期待されている。

被形成面上にダイヤモンド類似の硬さを有するアモルファス(非晶質)または5~200 Åの大きさの微結晶性を有するセミアモルファス(半非晶質)構造を有する炭素または炭素を主成分とする被膜を形成する場合、被形成面を有する基板を設けた高周波印加電極の近傍において、プラズマ中の電子が高周波印加電極に蓄積されることによって生じるセルフバイアスにより加速された正イオン(例えばH<sup>+</sup>)を、形成中の炭素または炭素を主成分とする被膜に衝突させることにより、その炭素または炭素を主成分とする被膜をより硬度の大きな、ダイヤモンドに近い構造を持った炭素膜を作ることを行ってきた。これは正イオンを衝突させることでC=Cのような二重結合を有する炭素の割合を減らしてC-Cの結合をゆうする炭素を増やしたり、あるいは炭素原子に結合している水素原子をなくすことによりsp<sup>2</sup>混成軌道をもついわゆる三方炭素やsp混成軌道をもついわゆる

二方炭素を無くしsp<sup>3</sup>混成軌道をもったいわゆる四方炭素の割合を増やすことによりダイヤモンド結合を生じやすくするためである。

従ってより硬度の大きい炭素または炭素を主成分とする被膜を作成しようとするときは、電極間に発生するセルフバイアスを大きくして正イオンの加速を大きくしなければならない。

このセルフバイアスを増加させるために行われている方法としては、先ず第1に反応圧力を減少させる方法がある。これは炭素または炭素を主成分とする被膜形成に使用する炭化水素化合物気体の圧力を減少させることにより単位体積中に含まれる炭化水素化合物気体分子の個数が減少するため、相対的に気体を分解するために加えられている高周波エネルギーの出力が大きくなりプラズマ中の電子が増大して高周波印加電極に蓄積されるためセルフバイアスが增大するというに基づくものである。

また、高周波エネルギーの出力を増大させる方法があるが、これは上述した如く、気体を分解する

エネルギーが増大するとプラズマ中の電子が増大するために、高周波印加電極への電子の蓄積が増大してセルフバイアスが大きくなることによるものである。

#### (従来技術の問題点)

しかしながら、このような方法により被形成面上に硬度の大きい炭素または炭素を主成分とする被膜を形成しようとした場合、セルフバイアスを大きくすることにより成膜することになるため、大きなセルフバイアスで加速された大きな運動エネルギーを持った正イオンが成膜中の炭素または炭素を主成分とする被膜に衝突すると同時に形成面にも衝突してしまい被形成面をスパックしてしまう結果硬度の大きな炭素または炭素を主成分とする被膜を被形成面に損傷を与えることなく形成することは困難であった。

また硬度の大きな膜は被形成面や炭素または炭素を主成分とする被膜自体の膨張、収縮または応力等のために被形成面との整合性が悪く剥離や脱離をおこしてしまい密着性の悪いものであった。

本発明は上記のような問題点を解決し光学的エネルギーバンド巾(E<sub>g</sub>という)が1.0eV以上、好ましくは1.5~5.5eVを有し、硬度がビッカース硬度において2000Kg/mm<sup>2</sup>以上、好ましくは4500Kg/mm<sup>2</sup>以上、理想的には6500Kg/mm<sup>2</sup>というダイヤモンドに類似の絶縁性と硬さを有するアモルファスまたは5~200 Åの大きさの微結晶性を有するアモルファス(半非晶質)構造を有する炭素またはこの炭素中に水素、ハロゲン元素が25原子%以下またはⅢ価またはⅤ価の不純物が5原子%以下、また窒素がN/C ≤ 0.05の濃度に添加されたいわゆる炭素を主成分とする炭素を被形成面上に、密着性良くまた被形成面に対して整合性良く設けることを目的として成されたものである。

#### (問題を解決すべき手段)

本発明は上記の目的を達成するために第1の電極と被形成面を有する基板に接して設けられた第2の電極との間に直流または高周波エネルギーを加えて、発生させたプラズマにより炭化水素化合物気体とまたはこれに加えて添加物気体とを分解反応



せしめて上記被形成面上に炭素または炭素を主成分とする被膜を形成する方法において、炭素または炭素を主成分とする被膜形成の際、反応圧力を減少させるあるいは高周波エネルギーを増加させるまたは添加物気体の添加量を変化させる若しくはそれらの条件を複数併用することにより形成される炭素または炭素を主成分とする被膜の硬度を被形成面側より表面に向かって増加させることとしたものである。

即ち本発明は被形成面上に炭素または炭素を主成分とする被膜をコーティングし、その表面での耐摩耗性等の機械的強度を補強しようというものであり、そのためのダイヤモンド類似の硬さを有した炭素または炭素を主成分とする被膜を被形成面上に直接形成させるのではなく、被形成面に密接する部分から徐々に硬度を上げてゆき、所望の膜厚のときに所望の硬度の炭素または炭素を主成分とする被膜が得られるように反応圧力を減少あるいは高周波エネルギーを増加または添加物気体の添加量を変化させることに特徴を有する。

また本発明においてセルフバイアスを大きくする方法としては反応圧力を減少させる方法、高周波エネルギーを増加させる方法、添加物気体の添加量を変化させる方法及び上記3つの方法を2つまたは3つ組あわせる方法がある。

本発明に用いられる被形成面としては、PET(ポリエチレンテレフタレート)、PES、PMMA、テフロン、エポキシ、ポリイミド等の有機樹脂基体または金属メッシュ状キャリア、紙等テープ状キャリア、ガラス、金属、セラミック、半導体、磁気ヘッド用部材、磁気ディスク等がある。

以下に実施例と共に本発明を具体的に説明する。第1図は本発明の炭素または炭素を主成分とする被膜を形成するためのプラズマCVD装置の概要を示す。

図面において、ドーピング系(1)において、キャリアガスである水素を(2)より、反応性気体である炭化水素気体例えばメタン、エチレンを(3)より、Ⅲ価不純物のジボラン(水素希釈)(4)、V価不純物のアンモニアまたはフォスヒンを(5)よりバルブ

被形成面上に直接ダイヤモンド類似の硬さを有した膜を形成させようとするセルフバイアスを大きくして炭素または炭素を主成分とする被膜を形成させることを行わなければならないが、被形成面へのスパッタは避けることはできないが、被形成面上に密接した炭素または炭素を主成分とする被膜は、被形成面に損傷を与えない程度のセルフバイアスで作成得る硬さの炭素または炭素を主成分とする被膜にしておき、徐々に硬度を上げた膜を積層させて、表面には所望の硬度を有した炭素または炭素を主成分とする被膜を形成すれば、被形成面との密接性も良くしかも大きな硬度を有した炭素または炭素を主成分とする被膜を形成することができる。

この場合、第6図(A)に示すように硬度の小さい膜から硬度の大きい膜を何層かに別けて積層する方法と、第6図(B)に示すように硬度を連続的に変えて、単層の中で硬度が連続的に変化した炭素または炭素を主成分とする被膜を形成させる方法とがある。

(6)、流量計(7)をへて反応系(8)中にノズル(9)より導入される。このノズルに至る前に、反応性気体の励起用にマイクロ波エネルギー(10)を加えて予め活性化させることは有効である。

反応系(8)には第1の電極(11)、第2の電極(12)を設けた。この場合(第1の電極面積/第2の電極面積)<1の条件を満たすようにした。一対の電極(11)、(12)間には高周波電源(13)、マッチングトランス(14)、直流バイアス電源(15)より電気エネルギーが加えられ、プラズマが発生する。排気系(16)は圧力調整バルブ(17)、ターボ分子ポンプ(18)、ロータリーポンプ(19)をへて不要気体を排気する。反応性気体には、反応空間(20)における圧力が0.001~10torr代表的には0.01~0.5torrの下で高周波もしくは直流によるエネルギーにより0.1~5KWのエネルギーが加えられる。

特に励起源が1GHz以上、例えば2.45GHzの周波数にあっては、C-H結合より水素を分離し、さらに周波数源が0.1~50MHz例えば13.56MHzの周波数にあってはC-C結合、C=C結合を分解し、

-C-C- 結合を作り、炭素の不對結合手同志を互いに衝突させて共有結合させ、安定なダイヤモンド構造を局部的に有した構造とさせ得る。

直流バイアスは-200~600V(実質的には-400~+400V)を加える。なぜなら、直流バイアスが零のときは自己バイアスが-200V(第2の電極を接地レベルとして)を有しているためである。

反応性気体は、水素で一部を希釈した。例えばメタン:H<sub>2</sub>=1:1とした。第1の電極は冷却手段を有しており、被形成面上の温度を250~-100℃に保持させた。

本発明では被形成面をカソード電極に置いた。これは被形成面をアノード側に置いたときとカソード側に置いたときとの形成された炭素膜の膜質を比較した場合第2図に示すようにカソード側に被形成面を置いたときの方が硬度の大きな炭素膜が速い成膜速度で得られるからである。尚、第2図中の○は触針式表面粗さ計、◇はエリブソメーターで測定した膜厚、△はエリブソメーターによる膜の屈折率を示す。また実験条件は、高周波エ

ネルギー60W、圧力0.015torr、メタンの流量100SCCM、基板温度を室温、成膜時間180分で行った。

以上のようにしてプラズマにより被形成面上にビッカース硬度2000Kg/mm<sup>2</sup>以上を有するとともに、熱伝導度2.5W/cm deg以上のC-C結合を多数形成したアモルファス構造または微結晶構造を有するアモルファス構造の炭素を生成させた。さらにこの電磁エネルギーは50W~1KWを供給し、単位面積あたり0.03~3W/cm<sup>2</sup>のプラズマエネルギーを加えた。

第3図には本発明に用いる装置において加える高周波エネルギーを変えて炭素膜を形成させたときの成膜速度と膜のビッカース硬度を示した。加える高周波エネルギーが大きい程、硬い膜が形成される。

第4図には、反応圧力を変化させて炭素膜を形成させたときの成膜速度と膜のビッカース硬度を示した。反応圧力が小さい程、硬い膜が形成されている。

第5図は加える高周波エネルギーと反応圧力及

びセルフバイアスとの関係を示したものである。

高周波エネルギーが大きい程セルフバイアスが大きくなり、また反応圧力は小さい方がセルフバイアスが大きくなる。

この第5図と第3図及び第4図とによりセルフバイアスが大きい程形成された炭素膜も硬いものが得られることがわかる。

#### (実施例1)

第1図に示した装置において、被形成面を有した基板上に本発明方法により炭素膜を形成した。

まず反応系にノズルより水素の添加されたメタンを100SCCMの流量で導入し、圧力を0.03torrに保持し、メタンに対し50Wの高周波エネルギーを加え、セルフバイアス-150Vの条件で室温に保持されたSi基板上に150分間膜形成を行い、第1の層を形成した。次にノズルより水素の添加されたメタンを100SCCMの流量で導入し、圧力を0.015torrに保持してメタンに対し100Wの高周波エネルギーを加え、セルフバイアス-200Vの条件で被形成面を150℃に保持して15

0分間膜形成を行い第2の層とした。そして第2の層上にノズルより水素の添加されたメタンを100SCCMの流量で導入し、反応系を0.015torrに保持してメタンに対し200Wの高周波エネルギーを加え、セルフバイアス-280Vの条件で被形成面を室温に保持して60分間膜形成を行い第3の層とした。これら3つの層のビッカース硬度を測定したところ第1の層は2200Kg/mm<sup>2</sup>、第2の層は3500Kg/mm<sup>2</sup>、第3の層は4200Kg/mm<sup>2</sup>、でありダイヤモンド類似の硬さを表面に有した炭素膜を被形成面との密着性を良く形成させることができた。

#### (実施例2)

被形成面を有する基板の置かれた反応系に水素の添加されたメタンを100SCCMの流量で導入し、圧力を0.03torrに保持し、メタンに対し50Wの高周波エネルギーを加え、150分間膜形成を行い、第1の層を形成した。次に第1の層の上に、メタンに対する高周波エネルギーが150Wである以外は第1の層と同じ条件で実施し第2の層を形成し

た。そして第2の層上に、高周波エネルギーを300Wにして60分間成膜する以外は第1の層と同一条件で実施した。その結果、2200 Kg/mm<sup>2</sup>、3800 Kg/mm<sup>2</sup>、5000 Kg/mm<sup>2</sup>、のピッカース硬度を有する第1の層、第2の層、第3の層からなる炭素膜を形成させることができた。この炭素膜は表面の硬度が5000 Kg/mm<sup>2</sup>とダイヤモンド類似の硬さを有し、耐摩耗性、高熱伝導性、高平滑性に優れたものであった。

本実施例においては高周波エネルギーの出力のみを増加させることにより炭素膜の硬度を大きくしたが、反応圧力のみを減少させても同様な効果が得られることは前述した通りである。

また本実施例では各炭素膜の層を一つの反応室を用いて作成したが、反応室を複数接続させることにより各層をそれぞれ異なる反応室で形成させても良い。

#### 〔実施例3〕

本実施例においては、被形成面上に硬度の異なる層を積層させるのではなく、高周波エネルギーを

連続的に増加させることにより硬度が連続的に変化する炭素膜を形成させた。

先ず、実施例1の第1の層を形成させるのと同じ条件で膜形成を開始し、その後高周波エネルギーを0.7~2W/minの上昇率で300Wになるまで増加させることにより被形成面上に炭素膜を形成させた。形成させた炭素膜は、表面において4000 Kg/mm<sup>2</sup>のピッカース硬度を有する、耐摩耗性、高熱伝導性、高平滑性に優れたものであった。

本実施例では高周波エネルギーのみを連続的に大きくさせたが、反応圧力のみを連続的に減少させても良く、また高周波エネルギーを連続的に大きくさせると共に反応圧力を連続的に減少させても良い。

また反応性気体に添加する添加物の量を連続的に変化させても良く、添加物の変化と高周波エネルギーの増加若しくは反応圧力の減少とを組み合わせても本発明の方法を実施することはできる。

#### 〔実施例4〕

本実施例は、被形成面上に炭素膜を形成する前

に、プラズマ活性にした不活性気体または水素の雰囲気中被形成面を配設することにより被形成面の酸化物、炭化物または窒化物等の汚染物または異物を除去した後に炭素膜を形成させた。

不活性気体または水素をプラズマ化するための手段は、0.1~100MHzの高周波や1~10GHzのマイクロ波を用い、加えるエネルギーは10~1000Wで十分である。

プラズマ化に際しての反応系の圧力は10<sup>-3</sup>torr以上、代表的には0.01~200torr好ましくは1~10torrである。

以上のような条件の下で不活性気体または水素をプラズマ活性にし、その活性化した水素または不活性気体により被形成面上の酸化物、汚物、水酸化物、さらにまたはこれらの局所性による表面張力、物理吸着力を除去した。

このような処理をした後被形成面上に実施例1、実施例2若しくは実施例3に従って炭素膜を形成した。

得られた炭素膜は被形成面との密着性に優れた

ものであった。

#### 〔効果〕

以上の如く本発明の方法により作製した炭素または炭素を主成分とする被膜は被形成面上に密着した炭素または炭素を主成分とする被膜は、被形成面に損傷を与えない程度のセルフバイアスで作り得る硬さの炭素または炭素を主成分とする被膜にしており、徐々に硬度を上げた膜を積層させて、表面には所望の硬度を有した炭素または炭素を主成分とする被膜を形成しているため、被形成面との密着性に優れたダイヤモンドに類似の硬さを有するものであり、磁気ヘッドや磁気ディスク等一部に異種材料がその表面ををこすって走行する電気用部材にきわめて有効であった。特に得られる炭素または炭素を主成分とする被膜は熱伝導率が2.5W/cm deg以上、代表的には4.0~6.0W/cm degとダイヤモンドの60W/cm degに近い摩擦によって生じる熱を全体に均一に逃すことが可能であり、更に耐摩耗性、高熱伝導性、炭素膜特有の高平滑性等の特性を有するものであった。

また本発明の方法は、有機樹脂、ガラス、磁性体、金属、セラミックまたは半導体等を被形成面として実施することができるため、その反応は計り知れないものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に使用する装置の概要を示す。

第2図は炭素膜の膜質を示す図。

第3図は高周波エネルギーの出力と成膜速度及びビッカース硬度を示す図。

第4図は反応圧力と成膜速度及びビッカース硬度を示す図。

第5図は高周波エネルギーと反応圧力及びセルフバイアスとの関係を示した図。

第6図は炭素膜の膜厚と硬度の関係を示す図。

1・・・ドーピング系

6・・・バルブ

7・・・流量計

8・・・反応系

9・・・ノズル

10・・・マイクロ波エネルギー

11・・・第1の電極

12・・・第2の電極

13・・・高周波電源

14・・・マッチングトランス

15・・・直流バイアス電源

16・・・排気系

17・・・圧力調整バルブ

18・・・ターボ分子ポンプ

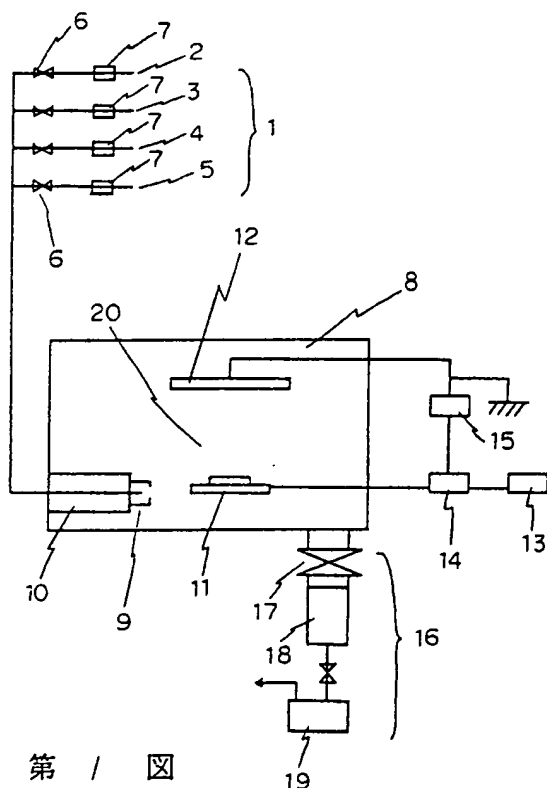
19・・・ロータリーポンプ

20・・・反応空間

特許出願人

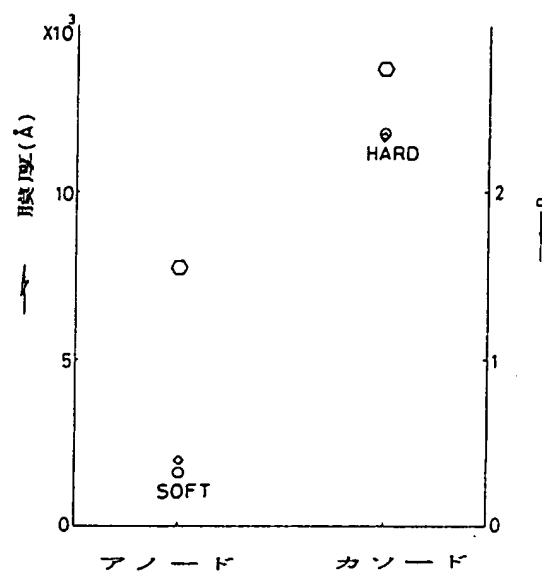
株式会社半導体エネルギー研究所

代表者 山 崎 舜 平

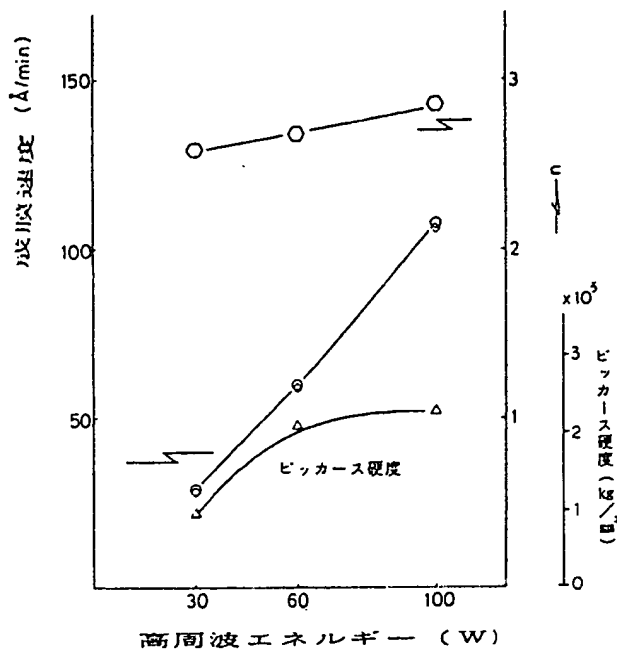


第 1 図

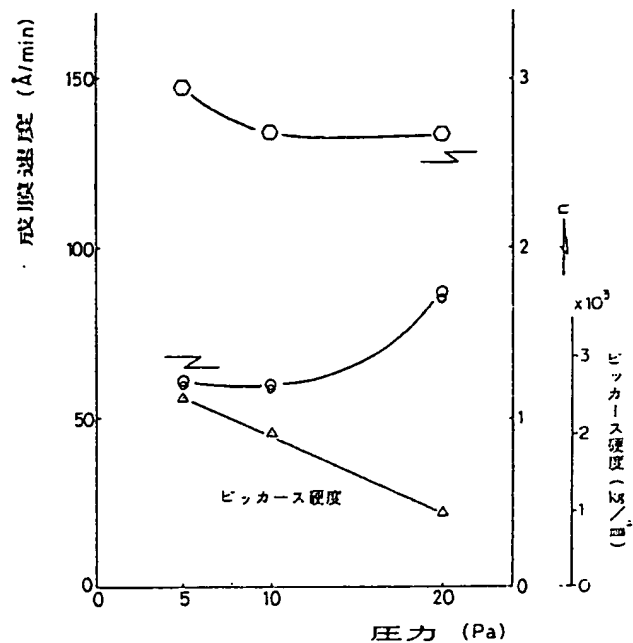
第 2 図



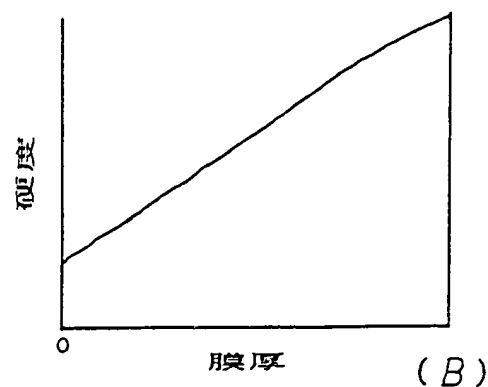
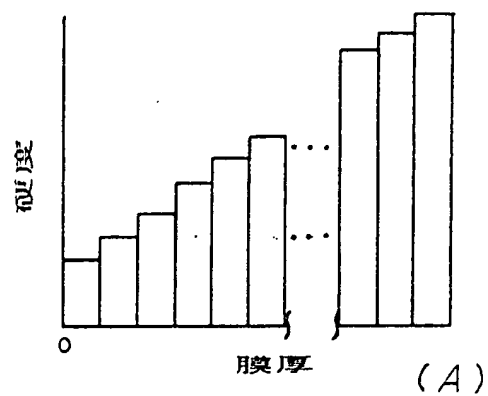
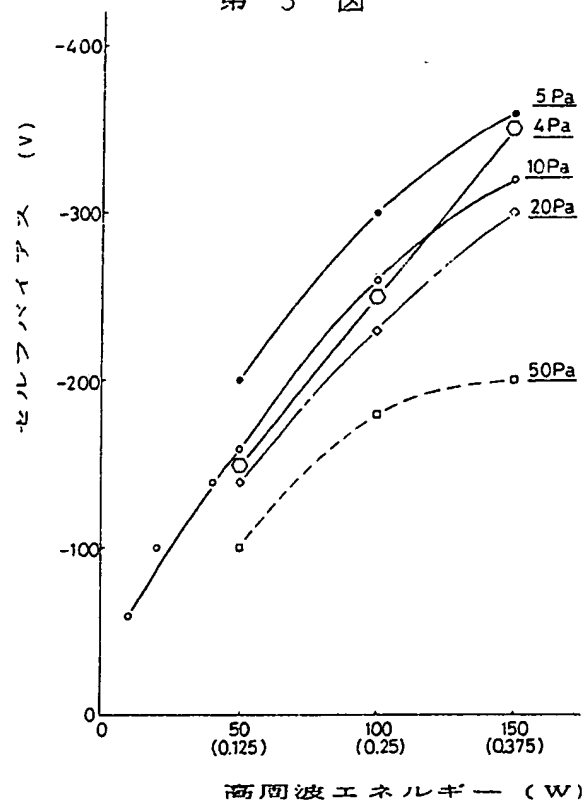
第 3 図



第 4 図



第 5 図



第 6 図